

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-56424

⑤Int.Cl.⁴

A 61 K 31/155

識別記号

ADZ

庁内整理番号

7330-4C※

④公開 昭和62年(1987)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬発明の名称 アルキルジグアニジニウム塩を基剤とした殺微生物剤

⑰特 願 昭61-205243

⑱出 願 昭61(1986)9月2日

優先権主張 ⑳1985年9月3日㉑西ドイツ(DE)㉒P3531356.0

⑳発 明 者 カルル・ハインツ・ウ ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・タウヌス、レッ
アールホイゼル シングストラーセ、20㉑発 明 者 マルティン・ヒレ ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、イン・デン・アイヒ
エン、46㉒発 明 者 ハンス・ウアルテル・ ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、イン・デ
ビュツキング ン・パーデンウイーゼン、30㉓出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム、マイン(番地
ゲゼルシャフト 無し)㉔代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名
最終頁に続く

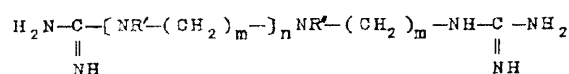
明 細 書

1. 発明の名称

アルキルジグアニジニウム塩を基剤とし
た殺微生物剤

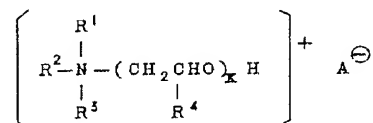
2. 特許請求の範囲

1. 式



(上式中、R'およびR''は水素またはC₁-C₁₈-アルキルを意味するが、その際R'およびR''は同時に水素であることはなく、mは2ないし6の数を意味しそしてnは0または1を意味する)で表わされるアルキルジグアニジニウムの塩5ないし50重量%、

式



(上式中、R¹はC₁-C₂₂-アルキルまたはC₁-C₂₂-アルケニルを意味し、R²およびR³はC₁-C₄-アルキルまたはC₂-C₃-ヒドロキシアルキルを意味しそしてR⁴は水素またはメチルを意味するか、あるいはR¹およびR²はC₁-C₁₂-アルキルを意味し、R³はC₁-C₄-アルキルまたはC₂-C₃-ヒドロキシアルキルを意味しそしてR⁴は水素またはメチルを意味し、Xは両方の場合に1ないし3の数、好ましくは1ないし2、特に1.5を意味し、そしてA[⊖]はプロピオン酸、乳酸、グリコール酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸および安息香酸よりなる群から選ばれたカルボン酸の陰イオンを意味する)で表わされる第四アンモニウム化合物5ないし50重量%、および残りが水および/または低級アルコールまたは水溶性グリコール、より実質的になる殺微生物剤。

2. R¹がC₁₂-C₁₈-アルキルまたはC₁₂-C₁₈-アルケニルを意味し、R²およびR³がメチルを

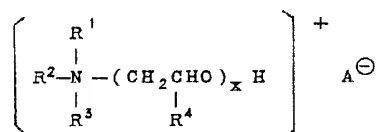
意味し、 R^4 が水素を意味するか、あるいは
 R^1 および R^2 が C_8-C_{12} -アルキルを意味し、
 R^3 がメチルを意味し、 R^4 が水素を意味し、
 そして A^\ominus がプロピオン酸、安息香酸または
 乳酸の陰イオンを意味する第四アンモニウム
 化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載
 の殺微生物剤。

3. 発明の詳細な説明

アルキル-ジ-グアニジニウム塩がすぐれた
 殺細菌ならびに殺菌作用を有することは、すで
 に知られている(ドイツ特許第1,249,457号
 参照)。しかしながら、一部のものの水への不
 十分な溶解度および特に硬水または食塩含有水
 との劣悪な相容性のゆえに、それらの使用可能
 性は、限られたものとなつてゐる。

食塩含有水または硬水への溶解性および安定
 性を改善するために、それらを第四アンモニウム
 化合物および/またはホスホニウム化合物と、
 あるいは脂肪アルキルジアミン塩と組合わせる
 ことがすでに知られている。しかしながら、そ

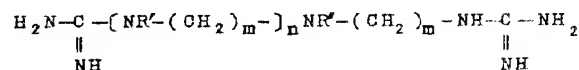
量%、式



(上式中、 R^1 は C_8-C_{12} -アルキルまたは C_8-C_{12} -アルケニルを意味し、 R^2 および R^3 は C_1-C_4 -アルキルまたは C_2-C_3 -ヒドロキシアルキルを意味しそして R^4 は水素またはメチルを意味するか、あるいは R^1 および R^2 は C_8-C_{12} -アルキルを意味し、 R^3 は C_1-C_4 -アルキルまたは C_2-C_3 -ヒドロキシアルキルを意味しそして R^4 は水素またはメチルを意味し、 X は両方の場合に1ないし3の数、好ましくは1ないし2、特に1.5を意味し、そして A^\ominus はプロピオン酸、乳酸、グリコール酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸および安息香酸よりなる群から選ばれたカルボン酸の陰イオンを意味する)で表わされる第四アンモニウム化合物5ないし50重量%、好ましくは20ないし30重量%、および残りが

の場合、アルキル-ジ-グアニジニウム塩の殺微生物作用がこれらの乳化剤によつて、悪影響を受けるという欠点がある。更に、アルキル-ジ-グアニジニウム塩とポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン-ブロック共重合体とを組合せることにより、改善された殺微生物作用を有する安定な調合物が得られることも知られている(ヨーロッパ特許出願公開第3,999号参照)。しかしながら、そのような調合物は、不十分な凝固点を示す。

本発明の対象は、式

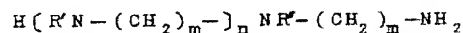


(上式中、 R^1 および R^2 は水素または C_8-C_{12} -アルキルを意味するが、その際 R^1 および R^2 が同時に水素であることはなく、 m は2ないし6の数を意味しそして n は0または1を意味する)で表わされるアルキル-ジ-グアニジンの塩5ないし50重量%、好ましくは20ないし30重

水および/または低級アルコールまたは水溶性グリコール、より実質的になる新規な改善された殺微生物剤である。

好ましい第四アンモニウム化合物は、 R^1 が $C_{12}-C_{18}$ -アルキルまたは $C_{12}-C_{18}$ -アルケニルを意味し、 R^2 および R^3 がメチルを意味し、 R^4 が水素を意味するか、あるいは R^1 および R^2 が C_8-C_{12} -アルキルを意味し、 R^3 がメチルを意味し、 R^4 が水素を意味し、そして A^\ominus がプロピオン酸、安息香酸または乳酸の陰イオンを意味するものである。

使用されるアルキル-ジ-グアニジンは、すでに知られている方法により、例えば、式



(上式中、 R^1 , R^2 , m および n は、前記の意味を有する)で表わされるジアミンをシアナミドまたは8-アルキルイソチオ尿素と反応せしめることによつて製造される。

塩形成のためには、一価または多価の無機または有機の酸、例えば、硫酸、硝酸、リン酸、

ギ酸または塩酸が適当である。更に、塩形成のために、例えば、酢酸、プロピオン酸、乳酸のような有機酸そしてまた例えばラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸その他のような高分子量の脂肪族カルボン酸、ならびにそれらの混合物もまた使用されうる。個々の化合物の代りに、前記の化合物群の混合物も、また場合によつてはまた他の殺微生物剤と一緒に使用することもできる。上記の第四アンモニウム化合物は、例えばドイツ特許出願公開第3,319,509号に記載されているようなそれ自体公知の方法によつて製造される。

規定された各成分を単に混合することによつて製造される本発明による殺微生物剤は、すぐれた水可溶性によつて卓越しており、しかも硬水または食塩含有水とのすぐれた相容性を有する。改善された殺微生物作用は、第四アンモニウム化合物との従来公知の調合物に比較して特に顕著なるものがある。更に、特記すべきことは、本発明による混合物は、低い凝固点を示す

広範囲に希釈されうる。凝固点は、 -50°C 以下である。殺微生物効果は、表から知ることができる。

例 2

ココヤシ油プロピレンジアミン-ジ- グアニウムアセテート	25部
ジデシル-メチル-オキシエチル- アンモニウムプロピオネート	25部
イソブタノール	20部
グリコール	20部
イソプロパノール	5部

結果は、例1に匹敵しうる。

例 3

ココヤシ油プロピレンジアミン-ジ- グアニウムジアセテート	25部
ジデシル-メチル-オキシエチル- アンモニウムプロピオネート	25部
グリコール	25部
イソブタノール	25部

結果は例1に匹敵するものである。

ことである(-40°C 以下)。そのため、それらは特に寒冷地域において使用することができる。更に、これらの調合物は、通常の第四アンモニウム化合物(Quaternary)に比較して改善された腐食作用を示す。市販の第四アンモニウムクロライドは、例えば鉄、鋼、V2A鋼、V4A鋼のような通常の金属に対して強い腐食性を示す。

以下の例は、本発明を更に詳細に説明するものである：

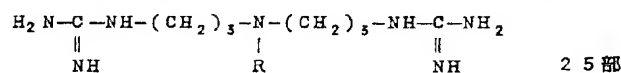
例 1

ココヤシ油プロピレンジアミン-ジ- グアニウムジアセテート	25部
ジデシル-メチル-オキシエチル- アンモニウムプロピオネート	25部
イソブタノール	30部
ポリエチレングリコール	15部
水	5部

この調合物は、動揺試験の条件下で安定である。それは水によつて種々の割合で透明に溶解して

例 4

次式で表わされるビスグアニジニウム誘導体



(上式中、Rはココヤシ油アルキルを意味する)

ジデシル-メチル-オキシエチル- アンモニウムプロピオネート	25部
イソプロパノール	25部
グリコール	25部

結果は、例1に匹敵する。

例 5

ココヤシ油プロピレンジアミン-ジ- グアニジニウムジアセテート	25部
ジデシル-メチル-オキシエチル- アンモニウムプロピオネート	25部
ポリグリコール 400	50部

例 6

ココヤシ油プロピレンジアミン—ジ— グアニジニウムアセテート	25部
ダイズ—アルキル—ジメチル—オキシ エチル—アンモニウムプロピオネート	25部
イソブタノール	37部
グリコール／水	100部

比較生成物（市販の生成物）

ココヤシ油プロピレンジアミン—ジ— グアニジニウムアセテート	25部
ダイズ油—トリメチル—アンモニウム クロライド	25部
イソプロパノール	25部
水	25部

結 果：

比較生成物の場合には、本発明による例1な
いし6に比較して、水希釈性は良好であるが、
殺微生物効果は、低下している。低温曇り点
（凝固点）は、不十分である。

殺微生物作用は、定量懸濁培養試験（quan-

定量懸濁培養試験

菌 種	例 1			比 較 生 成 物		
	1 h	6 h	2 4 h	1 h	6 h	2 4 h
	(ppm)					
スタフィロコカス・アウレウス (Staph. aureus)	1 2 5	6 2.5	1 5.6	2 5 0	1 2 5	6 2.5
エシエリキア・コリ (E. coli)	2 5 0	6 2.5	3 1.2	1 0 0 0	1 2 5	6 2.5
シュードモナス・アエルギノーズ (Pseudomonas aeruginosa)	5 0 0	2 5 0	6 2.5	1 0 0 0	5 0 0	1 2 5
カンジダ・アルビカンス (Candida albicans)	6 2.5	1 5.6	7.7	2 5 0	3 1.2	1 5.6
アスペルギルス・ニガー (Aspergillus niger)	5 0 0	2 5 0	6 2.5	1 0 0 0	1 0 0 0	2 5 0
凝 固 点	約 - 5 0 ℃			約 - 2 0 ℃		
DIN 5 1 5 8 3						

殺微生物作用 $\mu\text{g}/\text{ml}$

デスルホビブリオ・デスルフリカンス (Desulfovibrio- desulfuricans)	例 6		比較生成物	
	D 1	6.25	D 1	6.25
	D 2	> 200	D 2	> 200
	D 3	< 3.1	D 3	< 3.1
	D 39	50	D 39	100

定量懸濁培養試験

菌 種	1 h	例	24 h	比 較 生 成 物		
		6 h (ppm)		1 h	6 h (ppm)	24 h
スタフィロコカス・アウレウス (Staph. aureus)	125	62.5	15.6	250	125	62.5
エシエリキア・コリ (E. coli)	500	250	125	1000	125	62.8
シュードモナス・アエルギノーザ (Pseudomonas aeruginosa)	500	250	62.5	1000	500	125
カンジダ・アルビカンス (Candida albicans)	125	62.5	31.2	250	31.2	15.6
アスペルギルス・ニガー (Aspergillus niger)	500	250	62.5	1000	1000	250
凝 固 点	約 -40℃			約 -20℃		
DIN 53583						

上記の表から、市販の生成物に比較した本発明による混合物の改善された殺微生物作用が明らかに認められる。

定量懸濁培養試験法による菌殺滅度 (Keim-abtötung) に達するためには、市販の生成物に比較して本発明による混合物は、かなり低い使用濃度 (ppm) しか必要とされない。本発明による混合物の凝固点が市販の生成物に比較してかなり低いことも注目すべきことである。このことは、本発明による組合せ薬剤を、例えばシベリヤ地方のような極寒地方において使用することを可能にする。そこでは、このような殺微生物剤が石油採掘地域において使用されている。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
// C 07 C 129/12 (A 61 K 31/155 31:205)		7330-4C
⑦発明者	マンフレート・ホーフ フィンゲル	ドイツ連邦共和国、ブルキルヒエン、ホーエル・ゲル・ ウエーク、7